

10/53475
534,733

Rec'd PCT/PTO 13 MAY 2005

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/043421 A1

- (51) 国際特許分類⁷: A61K 7/32, 7/38
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014449
(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 13 日 (13.11.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-330610
2002 年 11 月 14 日 (14.11.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南部 博美
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特

(続葉有)

(54) Title: COSMETIC COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 化粧品組成物

(57) Abstract: It is intended to provide a cosmetic composition, in particular a cosmetic composition for controlling perspiration. In a preferred embodiment, a cosmetic composition containing water-absorbing polymer grains having hydrophobic surface and an antiperspirant component, and a cosmetic composition containing a water-absorbing polymer grains, at least one member selected from the group consisting of silicone having a viscosity (25°C) of $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ or less and hydrophobic grains together with an antiperspirant component, wherein the content of the water-absorbing polymer grains is from 3 to 95 parts by mass per 100 parts by mass of the antiperspirant component.

(57) 要約:

本発明は化粧品組成物、特に制汗用の化粧品組成物を提供する。 好ましい本発明は、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、及び制汗成分を含有する化粧品組成物、並びに、吸水性ポリマー粒子と、粘度 (25°C) が $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下のシリコーン及び疎水性粒子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、制汗成分とを含有する化粧品組成物であって、吸水性ポリマー粒子の含有量が、制汗成分 100 質量部に対して 3 ~ 95 質量部である化粧品組成物である。

WO 2004/043421 A1



許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

化粧料組成物

技術分野

本発明は、制汗用として有用な化粧料組成物に関する。

従来の技術

従来、汗をかく部位、特に腋は汗によるべたつきが肌の感触を悪くし、また不快臭が発生するために、制汗効果のある化粧料が使用されている。特に制汗効果を示す主成分としてアルミニウム化合物が使用されている（JP-A 52-99236号）。しかしながら、汗によるべたつきの感触が残り、制汗効果が十分ではなかった。

そこで、汗のべとつきを低減するために、制汗成分及び／又は殺菌成分と高吸水性高分子化合物を含有した化粧料（JP-A 3-284617）や、新規なアルミニウム化合物を制汗成分とした化粧料等が知られているが、未だ制汗効果は十分でなく汗によるべたつき等の感触を感じる場合がしばしばあった。

また、制汗成分として、アルミニウム化合物を主成分とする制汗剤を腋に使用した場合、剃毛時において石鹼泡を腋に塗布すると、泡が破泡し、カミソリで剃毛する場合の潤滑性を損ねてしまうという問題があり、それだけでなく、これらの制汗剤の成分により石鹼スカムが腋部に多量に生成し、これがカミソリで剃毛する場合の潤滑性を更に悪化させるという問題もあった。

また、汗のべとつきを低減するために、疎水化処理された粉体及び吸水性ポリ

マーを含有した化粧料（J P - A 4 - 3 5 6 4 1 5）が知られている。

本発明の開示

本発明は化粧料組成物、特に制汗用の化粧料組成物に関する。

本発明は、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、及び制汗成分を含有する化粧料組成物である。

本発明は、表面疎水化吸水性ポリマー粒子及び制汗成分を含有する組成物の化粧料としての用途を提供する。 また、表面疎水化吸水性ポリマー粒子及び制汗成分を含有する組成物を皮膚に適用することを含む制汗方法も提供する。

発明の詳細な説明

本発明は、制汗性能が高く、剃毛時における潤滑性に優れた化粧料組成物である。 好ましくは、吸水性ポリマー粒子と、粘度（25℃）が $5 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ 以下のシリコーン及び疎水性粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種と、並びに制汗成分とを含有する化粧料組成物であって、吸水性ポリマー粒子の含有量が、制汗成分100質量部に対して3～95質量部である化粧料組成物を提供する。

[吸水性ポリマー粒子]

本発明の吸水性ポリマー粒子の形状については、特に限定はなく、真球状、卵型、塊状等が挙げられ、その他、鱗片状、板状、繊維状、微粒子集合体状（造粒状）、不定形状のいずれも用いることができる。好ましくは、入手しやすさから、真球状、卵型、塊状であり、更に、感触的に好ましいことから真球状である。こ

れらは、多孔質であってもよい。

本発明に用いられる吸水性ポリマー粒子が、真球状、卵型、塊状の場合、化粧料として、視覚的に白い粉として目立たなくし、吸水後に違和感を引起さず、サラサラとした感触を有し、皮膚上から容易に脱落しないために、平均粒径は、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、上限は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径は、光散乱式粒径測定装置（例えば、シクロヘキサン中、（株）コールター社製LS-230型）にて、測定することにより得られる水膨潤していない粒径である。

本発明に用いられる吸水性ポリマー粒子の吸水量は、十分な制汗能を得るために、 5 g/g 以上が好ましく、 10 g/g 以上が更に好ましく、上限は、肌上で汗を吸った吸水性ポリマーにより、ぬめり感を与えることを防止すると共に、皮膚上から脱落しにくくするために、好ましくは 100 g/g 以下、更に好ましくは 50 g/g 以下、特に好ましくは 30 g/g 以下である。吸水量は、各試料 5 g に水 1000 ml を加え、 30 分間懸濁攪拌（ 100 r/min 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）後、 $2,000\text{ G}$ 、 30 分間の遠心分離を行い、上清を静かに捨てた後、重量を測定し、初期試料重量との差から求めることができる。

本発明の吸水性ポリマー粒子に用いられるポリマーとしては、水分を吸収する作用を有するポリマーであれば、天然ポリマー、半合成ポリマー、合成ポリマーのいずれも用いることが出来る。含水性を有するためには架橋構造を有するポリマーが好ましく、そのようなポリマーとしては、後述する架橋方法による（共）重合体の架橋体、又は水素結合もしくは疎水結合を介した架橋、部分的な結晶構

造に由来した架橋、ヘリックス構造等に由来した架橋等を有する（共）重合体である（但し、（共）重合体とは、重合体又は共重合体を意味する）。

例えば、天然ポリマー、半合成ポリマーとして、澱粉、カラギーナン、ゼラチン、寒天、ドラガントゴム、ピスコース、セルロース（例えば、結晶性セルロース）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等、又はそれらの架橋体、例えば澱粉-（メタ）アクリル酸塩グラフト共重合体（又は架橋体）（但し、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物を意味する）等を挙げることができる。

合成ポリマーとして、親水性ビニルモノマー、例えばアニオン性モノマーもしくはその塩、ノニオン性親水性基含有モノマー、アミノ基含有不飽和モノマーもしくはその中和物あるいは四級化物の（共）重合体の架橋体を挙げることができる。親水性ビニルモノマーが、親水性とは、100gの水中（20℃）、溶解度が、好ましくは6質量%以上のものであり、より好ましくは20質量%を超えるものである。合成ポリマーの製造に用いられるモノマーの例として、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のアニオン性モノマーもしくはその塩；（メタ）アクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレ

ート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性親水性基含有モノマー；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和モノマー又はその酸中和物もしくはその四級化物等を具体的に挙げるることができる。酸中和物を得るための好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、乳酸等が挙げられ、四級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-n-プロピル等の一般的なアルキル化剤が挙げられる。対イオンとして、塩素等のハロゲンイオンや、メトサルフェート等の有機アニオンが挙げられる。また、得られる重合体の親水性を極度に阻害しない程度に、アクリル酸エステル類やスチレン等の疎水性ビニルモノマーを、全モノマーの、好ましくは0～50質量%、更に好ましくは0～20質量%の割合で併用して共重合することもできる。

疎水性ビニルモノマーが、疎水性とは、100gの水中（20℃）、溶解度が、好ましくは6質量%未満のものである。下限は特に無いが、0.01質量%以上であってもよい。

モノマー成分としてはこれらのうちから1種又は2種以上を選択して用いることができるが、 α ， β -不飽和カルボン酸モノマーである（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸もしくはその塩の（共）重合体の架橋体が、吸水能力が高く、入手し易く、好ましい。 α ， β -不飽和カルボン酸モノマー以外に、他のモノマーも共重合することができる。

吸水能力を高くするためには、親水性ビニルモノマーの配合量は、吸水性ポリマー粒子を構成する全モノマーの好ましくは50質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。

吸水性ポリマー粒子は、好ましくは、親水性ビニルモノマー及び／又はその塩の重合体又は共重合体の架橋体であり、更に好ましくは、 α , β -不飽和カルボン酸モノマー及び／又はその塩の重合体又は共重合体の架橋体であり、特に好ましくはポリ(メタ)アクリル酸塩架橋体である。上記吸水性ポリマーは、各々単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

また、「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩等)、アンモニウム塩(第四級アンモニウム塩、第四級アルキルアンモニウム塩等)等が挙げられる。中でもナトリウム塩が最も安価であり好ましい。ここで、上記吸水性ポリマー粒子の中和度は、該吸水性ポリマー中の酸基のモル数に基づいて、好ましくは0.01~100%、更に好ましくは1~99%、特に好ましくは40~95%である。尚、本発明において、「中和度」とは、該吸水性ポリマー中の酸基のうちの塩を構成しているものの割合(モル基準)、即ち、(塩を構成している酸基のモル数) / (塩を構成し得るフリーの酸基及び塩を構成している酸基の全体のモル数) \times 100 (%) をいう。

上記(共)重合体の架橋体を形成させる方法として、(a)重合時の自己架橋、(b)多官能性モノマーとの共重合、(c)放射線の照射等の方法により架橋した共有結合性架橋、及び(d)多価金属イオンを介したイオン結合性架橋が挙げられる。これらの中でも、架橋構造の安定性、製造し易さの点から(b)が好

ましく、多官能性モノマーとして少なくとも2個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマー、及び分子内に少なくとも2個の不飽和基以外の官能基を有する化合物（以下、両者併せて架橋剤という）が挙げられる。

少なくとも2個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマーとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミドが更に好ましい。

分子内に少なくとも2個の不飽和基以外の官能基を有する化合物として、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが更に好ましい。

架橋剤の使用量は、架橋剤の種類、架橋方法によっても異なるが、吸水性ポリマー粒子を構成する全モノマー量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、更に好ましくは0.01質量部以上、特に好ましくは0.1質量部以上であり、上限は、好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、特に好ましくは5質量部以下である。0.001質量部以上では、得られる吸水性ポリマーの水可溶性成分量の割合が少なくなるため、吸水量が維持でき、一方、20質量部以下であれば、架橋密度が適度となり、得られる吸水性ポリマーの吸水量も充分となる。

本発明に用いられる吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の少なくとも表面の一部が、疎水化処理された吸水性ポリマー粒子（以下、表面疎水化吸水性ポリマー粒子という）であることが好ましい。

このような表面疎水化吸水性ポリマー粒子として、例えば、（１）吸水性ポリマー粒子の表面が、１種以上の官能基を有するシリコン化合物により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、（２）吸水性ポリマー粒子の表面が、疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、（３）吸水性ポリマー粒子の表面が、フッ素系界面活性剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、（４）吸水性ポリマー粒子の表面が、シランカップリング剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子等が挙げられる。これらの中では、吸水性ポリマー粒子の表面が、１種以上の官能基を有するシリコン化合物により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子が好ましい。以下、各表面疎水化吸水性ポリマー粒子について詳述する。

（１）吸水性ポリマー粒子の表面が、１種以上の官能基を有するシリコン化合物により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

１種以上の官能基を有するシリコン化合物は、吸水性ポリマー粒子表面に好ましくは化学結合、更に好ましくは共有結合及び／又はイオン結合できる官能基を１つ以上有する、少なくとも２個以上のケイ素原子を含むシリコン化合物である。

表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の表面が、１種以上の官能基を有するシリコン化合物で、化学的な結合により被覆されていることが好ましい。これにより、化粧料中に配合されても、シリコン化合物が吸水性ポリマー粒子の表面に安定に存在することができる。化学結合していることは、クロロホルム中で、シリコン変性ポリマー粒子（対クロロホルム１０質量％）を２時間攪拌処理（３０ｒ／min、５０℃）し、遠心分離する洗浄工程を３回行って

も、シリコン化合物が吸水性ポリマー粒子に存在していることで確認できる。

シリコン化合物の被覆量は、吸水膨潤粒子の表面のべとつきを抑えられる程度に少なくとも吸水性ポリマー粒子の粒子表面を被覆していることが好ましい。

1 種以上の官能基を有するシリコン化合物の、吸水性ポリマー粒子中の存在量は、全ポリマー粒子（シリコン化合物を含めて）を 100 質量部とすると、下限は、好ましくは 0.1 質量部以上、更に好ましくは 0.5 質量部以上、特に好ましくは 1 質量部以上である。上限は、好ましくは 30 質量部以下、更に好ましくは 10 質量部以下、特に好ましくは 5 質量部以下である。

1 種以上の官能基を有するシリコン化合物は、ポリマー粒子同士のゲルブロッキングや使用時のべとつき感を抑えるためには、疎水性であることが好ましい。特に、複数の種類の官能基を有するシリコン化合物であって、反応に寄与しない官能基を有する場合、疎水性であることが好ましい。

ここで疎水性とは、100 g の水中、25℃での 1 種以上の官能基を有するシリコン化合物の溶解度が、10 質量%以下、好ましくは 1 質量%以下、更に好ましくは 0.5 質量%以下、特に好ましくは 0.1 質量%以下のものである。下限は特に無いが、0.01 質量%以上であってもよい。

1 種以上の官能基を有するシリコン化合物の重量平均分子量は、好ましくは 1000～50 万、更に好ましくは 3000～20 万、特に好ましくは 1 万～20 万である。この重量平均分子量の測定方法は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、クロロホルム溶離液、ポリスチレン換算）による。

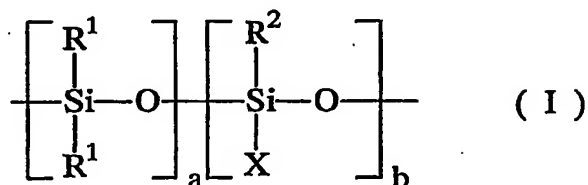
官能基は、アミノ基、アンモニウム基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基又はラジカル重合性の不飽和基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上

の官能基が好ましく、アミノ基及び／又はアンモニウム基であることが更に好ましい。これらの官能基は、シロキサンの側鎖、片末端及び／又は両末端のいずれに位置していてもよく、その混合物でも良い。

本発明に用いられる１種以上の官能基を有するシリコン化合物の代表例を以下に示す。

(１－１) アミノ基及び／又はアンモニウム基を有するシリコン化合物（以下、アミノ変性シリコンという）

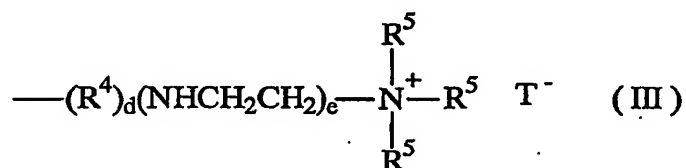
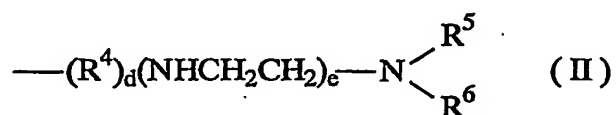
アミノ変性シリコンは、下記一般式（Ｉ）で表わされる重合単位を有するものが好ましい。



〔式中、 R^1 は水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を示し、複数個の R^1 は同一でも異なってもよい。 R^2 は R^1 又は X のいずれかを示し、 X は $-\text{R}^3-\text{Z}$ （ R^3 は直接結合又は炭素数１～２０の二価炭化水素基、 Z は１～３級アミノ基含有基又は四級アンモニウム基含有基を示す）で表される反応性官能基を示す。 a は２以上の数、 b は１以上の数を示す。〕

一般式（Ｉ）中、 R^1 は、互いに独立して、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基、例えばアルキル基もしくはフェニル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、更に好ましくはメチル基である。 R^3 は、好ましくは炭素数１～６の直鎖又

は分岐鎖状のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等が挙げられ、より好ましくはトリメチレン基又はプロピレン基である。a及びbは、それぞれ重合単位の繰り返し数を示し、aは2～1000の数が好ましく、bは1～50の数が好ましい。また、Zは、下記の一般式(II)又は一般式(III)で表わされるアミノ基又はアンモニウム基含有基が好ましい。



[式中、 R^4 は $\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{---}$

又は $\text{---OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{---}$ を示し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ水素原子

又は1価の炭化水素基を示し、d及びeはそれぞれ0～6の整数を示し、 T^- はハロゲンイオン又は有機アニオンを示す。]

また、一般式(III)において、複数個の R^5 は同一でも異なってもよい。また T^- の具体例としては、塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲンイオン、メトサルフェート、エトサルフェート、メトフォスフェート、エトフォスフェート等の有機アニオンが挙げられる。

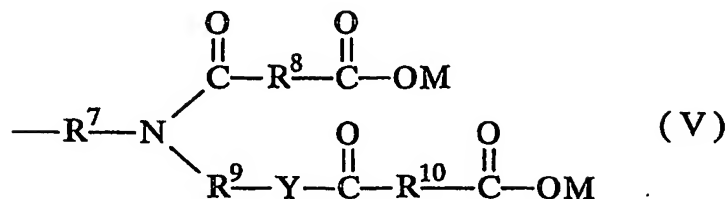
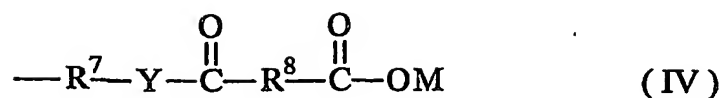
一般式(I)中、好ましいX基は、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH}_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---N}(\text{CH}_3)_2$ 、

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ 、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3 \cdot Cl^-$ であり、更に好ましくは、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ である。

アミノ変性シリコーンの重量平均分子量は、好ましくは3000～20万であり、アミン当量は、吸水性ポリマーのアニオン性官能基と反応し易く、またシリコーン化合物が疎水性であるためには、好ましくは250～10000 g/mol、更に好ましくは1000～5000 g/molである。即ち、アミノ基又はアンモニウム基のポリマー中の存在量は、好ましくは0.1～4 mmol/g、更に好ましくは0.2～1 mmol/gである。アミン当量はエタノール等の溶媒中、濃度既知の塩酸で滴定することができる。

(1-2) カルボキシ基を有するシリコーン化合物 (以下、カルボキシ変性シリコーンという)

カルボキシ変性シリコーンは、ケイ素原子とカルボキシ基とが飽和炭化水素で結合している化合物、並びに特開2002-114849号公報に記載されているカルボキシ基及び／又はその塩が、一般式(IV)及び(V)の少なくともいずれか一方で表わされる構造で、ケイ素原子に結合しているオルガノポリシロキサン化合物が好ましい。



〔式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、同一又は異なって、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数2～22の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキレン基もしくはアルケニレン基、又はアリーレン基を示す。Yは ---O--- 又は ---NH--- 基を示す。Mは水素原子、金属、アンモニウム、総炭素数1～22のアルキルもしくはアルケニルアンモニウム、炭素数1～22のアルキルもしくはアルケニル置換ピリジニウム、総炭素数1～22のアルカノールアンモニウム、又は塩基性アミノ酸を示す。〕

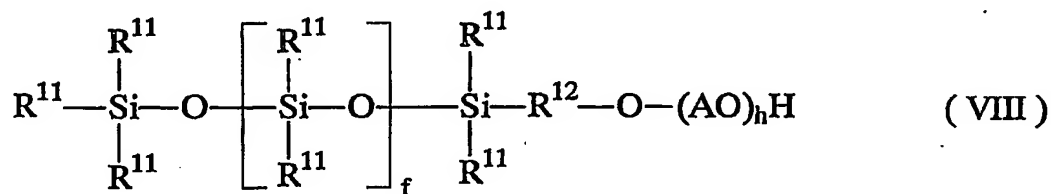
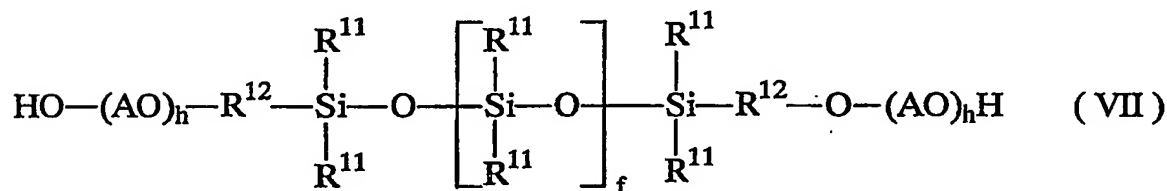
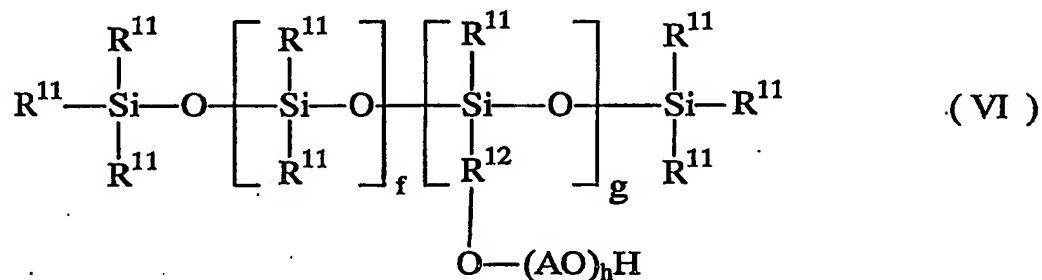
また、特開平6-1711号公報に記載されているカルボキシ基及びアンモニウム基の両官能基を有する両性イオノマーシロキサンも、好ましく用いることができる。

カルボキシ変性シリコーンの重量平均分子量は、好ましくは、3000～20万である。カルボキシ当量は、吸水性ポリマーのカチオン性官能基と反応しやすく、シリコーン化合物が疎水性であるためには、好ましくは250～10000 g/mol、更に好ましくは1000～5000 g/molである。即ち、カルボキシ基のポリマー中の存在量は、好ましくは0.1～4 mmol/g、更に好まし

くは 0.2 ~ 1 mmol/g である。カルボキシ当量は、エタノール等の溶媒中、濃度既知の NaOH で滴定することにより求めることができる。

(1-3) ヒドロキシ基を有するシリコン化合物（以下、ヒドロキシ変性シリコンという）

ヒドロキシ変性シリコンとして、下記一般式 (VI) で表される分岐型シリコン、下記一般式 (VII) で表される両末端型シリコン、下記一般式 (VIII) で表される片末端型シリコン、特開平 5-112424 号公報に記載のアルキルグリセリルエーテル変性シリコン等を挙げることができる。

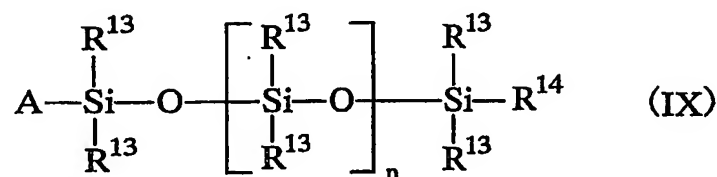


〔式中、R¹¹は同一又は異なって炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、メチル基が好ましい。R¹²は同一又は異なって、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を示し、トリメチレン基が好ましい。AO は同一又は異なって、オキシエチレン基又はオキシプロ

ピレン基を示し、 f 及び g は、それぞれ 1 以上の整数を示し、 h は 0 又は 1 以上の整数を示す。]

(1-4) エポキシ基を有するシリコン化合物（以下、エポキシ変性シリコンという）

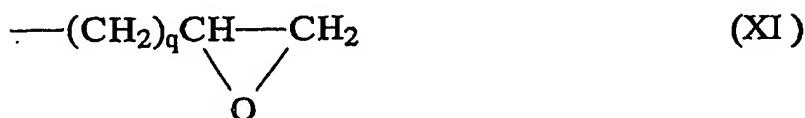
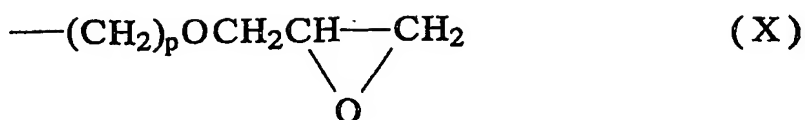
エポキシ変性シリコンとして、一般式 (IX) で表される、片末端及び／又は両末端エポキシ基含有シリコン化合物が好ましく挙げられる。



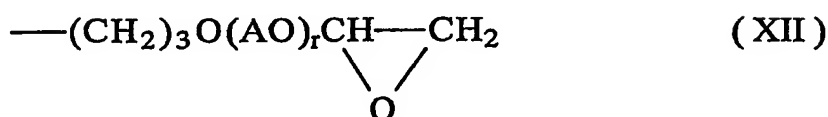
〔式中、 R^{13} はそれぞれ同一又は異なって 1 価の炭化水素基、 R^{14} はエポキシ含有基又は 1 価の炭化水素基、 A はエポキシ含有基、 n は 1 ～ 10000 の数を示す。〕

R^{13} で表される 1 価の炭化水素としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、トリフルオロプロピル基等のフッ素原子置換アルキル基等が挙げられる。 R^{13} は全てが同一であっても異なってもよいが、すべての R^{13} がメチル基であることが望ましい。

一般式 (IX) 中、 A で表されるエポキシ含有基としては特に制限はないが、具体的には下記一般式 (X) ～ (XII) で表される基が挙げられる。



[式中、p, qはそれぞれ1以上の整数を示す。]



[式中、rは1以上の整数を示し、r個のAOは同一又は異なって、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を示す。]

一般式 (IX) において、 R^{14} が、 R^{13} と同じものである場合は、片末端エポキシ基含有シリコーンとなり、Aと同じものである場合は、両末端エポキシ基含有シリコーンとなる。

エポキシ変性シリコーンとしては、 R^{14} が、 R^{13} と同じである片末端エポキシ基含有シリコーンが好ましく、炭化水素基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、トリフルオロプロピル基等のフッ素原子置換アルキル基等が挙げられ、メチル基であることが好ましい。

一般式 (IX) 中、nは、1～500が好ましく、5～100が更に好ましく、10～50が特に好ましい。

(1-5) ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコーン化合物

ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコン化合物として、特開平 1 1 - 1 8 1 0 0 3 号公報に記載の片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物が好ましく挙げられる。

(2) 吸水性ポリマー粒子の表面が、疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

この表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の表面が 1 種類以上の疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆されてなる吸水性ポリマー粒子である。

吸水膨潤粒子の表面のべとつきを抑えられる程度に少なくとも吸水性ポリマー粒子の粒子表面の一部を被覆していることが好ましい。

疎水性ビニルモノマーの重合体の、表面疎水化吸水性ポリマー粒子中の存在量は、吸水性ポリマー粒子 1 0 0 質量部に対し、下限は、好ましくは 1 質量部以上、更に好ましくは 5 質量部以上、特に好ましくは 1 0 質量部以上である。上限は、好ましくは 1 0 0 0 質量部以下、更に好ましくは 4 0 0 質量部以下、特に好ましくは 2 0 0 質量部以下である。この範囲であれば、吸水後のべとつき感がなく、また吸水速度もとくに阻害されることがなく好ましい。

本発明に用いられる疎水性ビニルモノマーは、重合により疎水性重合体を得られる重合性モノマーであり、一般的なラジカル重合開始剤や紫外線照射等の重合法により重合することができる。

疎水性ビニルモノマーは、前記で定義した疎水性を有するモノマーであり、通常のラジカル重合性の疎水性ビニルモノマーが好適に用いられる。かかるモノマーの具体例として、例えば、スチレン、酢酸ビニル、ジビニルベンゼン、アクリ

ル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ドデセニル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸パルミチル、アクリル酸ヘキサデセニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸オクタデセニル、アクリル酸ベヘニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ドデセニル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸パルミチル、メタクリル酸ヘキサデセニル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸オクタデセニル、メタクリル酸ベヘニル等のメタクリル酸エステル類、トリフルオロエチルメタクリレート等のフッ素系単量体、シリコンマクロモノマー等が挙げられる。これらの疎水性モノマーは 1 種以上を使用することが出来る。これらの中で、スチレン、アルキル基の炭素数 1~22 のアルキル (メタ) アクリレートが、疎水性が高く、モノマーが入手し易く、好ましい。

本発明に用いられる疎水性重合体の重量平均分子量は、好ましくは 1000~50 万、更に好ましくは 3000~20 万、特に好ましくは 1 万~20 万である。この重量平均分子量の測定方法は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、ポリスチレン換算) による。カラムは、昭和電工製、Shodex KF-806。

また、得られる重合体の疎水性を極度に阻害しない程度に、生成する重合体の吸水性ポリマーへの接着性を向上させる目的で、前述の親水性ビニルモノマーを共重合させてもよい。

そのような親水性ビニルモノマーは、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、イタ

コン酸等の α , β -不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、クロロメチルスチレン、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-(トリメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。これらの親水性ビニルモノマーは1種以上を使用することができる。親水性ビニルモノマーの使用量は、疎水性ビニルモノマーの重合体を構成する全モノマーに対して、好ましくは0~50質量%、更に好ましくは0~20質量%である。

(3) 吸水性ポリマー粒子の表面が、フッ素系界面活性剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

フッ素系界面活性剤の親水部は、アニオン、ノニオン、カチオン又は両性の4種類何れを用いてもよく、疎水部は、フルオロカーボン鎖又はパーフルオロカーボン鎖を用いることができる。吸水性ポリマー粒子表面と反応することが出来る官能基を持つことが好ましく、親水部はアニオン、カチオン又は両性であることが好ましく、カチオン又は両性のものが更に好ましい。また、疎水部である炭素鎖は、直鎖であっても分枝鎖状であってもよい。例えば、次のようなフッ素系界面活性剤が挙げられる。

フルオロアルキル($C_2 \sim C_{10}$)カルボン酸、N-パーフルオロオクタンスルホンルグルタミン酸ジナトリウム、3-[フルオロアルキル($C_6 \sim C_{11}$)オキシ]-1-アルキル($C_3 \sim C_4$)スルホン酸ナトリウム、3-[ω -フルオロアルカノイル($C_6 \sim C_8$)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N, N-ジメチ

ル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、フルオロアルキル ($C_{11} \sim C_{20}$) カルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸 ($C_7 \sim C_{13}$)、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロアルキル ($C_4 \sim C_{12}$) スルホン酸塩 (Li、K、Na)、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル ($C_6 \sim C_{10}$) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル ($C_6 \sim C_{10}$) -N-エチルスルホニルグリシン塩 (K)、リン酸ビス (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキル ($C_6 \sim C_{16}$) エチルリン酸エステル、パーフルオロアルキル第四級アンモニウムヨウ化物 (商品名 フロラード FC-135、住友スリーエム株式会社製カチオン性フッ素系界面活性剤)、パーフルオロアルキルアルコキシレート (商品名 フロラード FC-171、住友スリーエム株式会社製ノニオン性界面活性剤)、パーフルオロアルキルスルホン酸カリウム塩 (商品名 フロラード FC-95 および FC-98、住友スリーエム株式会社製アニオン性界面活性剤)。

(4) 吸水性ポリマー粒子の表面が、シランカップリング剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

シランカップリング剤として、特開昭 61-211305 号公報記載のシランカップリング剤を用いることができる。

好ましい具体例として、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロ

ピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

[吸水性ポリマー粒子の製造法]

(1) 親水性ビニルモノマーを重合して吸水性ポリマー粒子を製造する方法

吸水性ポリマーに、親水性ビニルモノマーの重合体を用いる場合は、親水性ビニルモノマー及び架橋剤の重合方法としては、如何なる方法を採用してもよいが、親水性ビニルモノマーの水溶液（好ましくは濃度1～70質量%）を重合させる方法が好ましく、例えば、水溶液重合法、逆相懸濁重合法、パール重合法等の各種の方法を採用することができる。中でも、重合時の作業性や、得られる吸水性ポリマーの吸水性能の点から、水溶液重合法又は逆相懸濁重合法が好ましく、吸水性ポリマーの吸水性能が高い点から、逆相懸濁重合法が特に好ましい。親水性ビニルモノマーの重合温度は20～120℃であることが好ましく、重合時間は20～180分であることが好ましい。

重合開始剤は、水溶性ラジカル重合開始剤、例えば過酸化物、ハイドロパーオキシド、あるいはアゾ化合物等が既知の量で用いられる。これらの重合開始剤は、2種以上を混合して使用することも可能であり、更には、クロムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等を加えてレドックス系重合開始剤として使用することも可能である。必要に応じて、油溶性ラジカル重合開始剤、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシド系開始剤、アゾビス（イソブチロニトリル）、アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、アゾビス（ジメチルイソブチレート）、アゾビス（シクロヘキサン

カルボニトリル) 等のアゾ系開始剤も用いることができる。

水溶性重合開始剤の使用量は、親水性ビニルモノマーに対して 0.03 ~ 5 質量% が好ましく、0.1 ~ 2 質量% が更に好ましい。

親水性ビニルモノマーを、油相 (溶剤) 中に分散安定化させるために分散剤を使用する。分散剤としては、一般のアニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性の界面活性剤、天然、半合成及び合成ポリマー等が挙げられる。例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム、ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム等のアニオン性界面活性剤；トリメチルスチアリルアンモニウムクロリド及びカルボキシメチルジメチルセチルアンモニウム等のカチオン性及び両性の界面活性剤；ショ糖モノステアレート、ショ糖ジラウレート等のショ糖脂肪酸エステル、ソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステルのポリオキシアルキレン付加物等のノニオン性界面活性剤；デンプン及びその誘導体、エチルセルロース等のセルロースエーテル、セルロースアセテート等のセルロースエステル等のセルロース誘導体等の天然及び半合成ポリマー；ポリビニルアルコール及びその誘導体、マレイン化ポリブタジエン、スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート 4 級塩等の合成ポリマーが挙げられる。

表面疎水化吸水性ポリマー粒子を製造するためには、前述の 1 種以上の官能基を有するシリコン化合物あるいは前述のフッ素系界面活性剤を分散剤として用いることが好ましい。前述の他の分散剤と併用してもよい。シリコン化合物中、分散剤として好ましいものは、アミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基からなる群から選ばれる 1 種以上の官能基を有するシリコン化合

物である。

分散剤は、吸水性ポリマー粒子を構成する全ビニルモノマー 100 質量部に対して、0.5～30 質量部が好ましく、1～10 質量部が更に好ましく、1～7 質量部存在させることが特に好ましい。

逆相懸濁重合法に用いる溶剤は、好ましくは、炭化水素系溶剤もしくはシリコーン系溶剤又はそれらの混合物である。炭化水素系溶剤として、ヘキサン、ヘプタン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソオクタン、水添トリイソブチレン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素等が例示され、シリコーン系溶剤として、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン等が例示される。これらの中でヘキサン、シクロヘキサンが特に好ましい。

重合後、反応系中の水もしくは溶剤を留去する前に、架橋剤を後から添加して、好ましくは 40～150℃に加熱し、表面架橋させても良い。

(2) 吸水性ポリマー粒子から表面疎水化吸水性ポリマー粒子を製造する方法

表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、重合後の吸水性ポリマー粒子、又は天然ポリマー等の予め得られた吸水性ポリマー粒子から製造することができる。

吸水性ポリマー粒子と、1種以上の官能基を有するシリコーン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤存在下、更に必要に応じ、架橋剤及び／又はラジカル重合開始剤を加え、水存在下、好ましくは溶剤中、加熱する製造法が好ましい。水が存在することで、吸水性ポリマー粒子の官能基が解離し、1種以上の官能基を有するシリコーン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップ

リング剤の官能基と反応し易くなる。1種以上の官能基を有するシリコン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤の存在量は、吸水性ポリマー（粒子）100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、更に好ましくは0.01質量部以上、特に好ましくは0.1質量部以上であり、上限は、好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、特に好ましくは5質量部以下である。

溶剤としては、前述の炭化水素系溶剤もしくはシリコン系溶剤又はそれらの混合物が好ましく用いられる。水の反応系中の存在量は、吸水性ポリマー（粒子）100質量部に対して、好ましくは1～200質量部、更に好ましくは10～100質量部である。水は反応後、留去等により脱水される。架橋剤は、使用する場合、吸水性ポリマー（粒子）100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、更に好ましくは0.01～5質量部、特に好ましくは0.01～3質量部存在させる。

ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコン化合物を用いる場合、前述の油性ラジカル重合開始剤を共に存在させることが好ましい。1種以上の官能基を有するシリコン化合物又はフッ素系界面活性剤は、直接、又は有機溶媒、界面活性剤もしくは分散剤で、可溶化もしくは乳化分散した溶液にし、場合によっては噴霧状で添加することができる。表面処理を円滑に行うための加熱は、40～150℃の範囲が好ましい。

1種以上の官能基を有するシリコン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤の混合時期は、吸水性ポリマーの重合体の粉碎前又は粉碎後いずれでもよいが、より好ましくは、吸水性ポリマーを粉碎後、吸水性ポリマー粒子

とし、必要に応じ乾燥などにより含水量を適当な範囲に調整し、例えばニーダー中で混合させる。

疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆された吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の重合中又は重合後の逆相懸濁重合溶液、すなわち溶剤中に吸水性ポリマー粒子が懸濁したスラリーに、疎水性ビニルモノマー及び前述の油溶性重合開始剤を添加し、重合させることにより得られるものが好ましい。溶剤としては、前述の炭化水素系溶剤もしくはシリコーン系溶剤又はそれらの混合物が好ましく挙げられる。

油溶性重合開始剤の使用量は、疎水性ビニルモノマーに対して0.03～5質量%が好ましく、0.1～2質量%が更に好ましい。重合開始剤はあらかじめ他の成分と混合溶解して使用されるが、残存モノマーを低減する目的から重合途中で溶剤等に希釈して、一括あるいは連続的に添加することが可能である。重合温度は20～120℃であることが好ましく、重合時間は20～180分であることが好ましい。

本発明に用いられる表面疎水化吸水性ポリマー粒子としては、親水性ビニルモノマー及び架橋剤を、1種以上の官能基を有するシリコーン化合物又はフッ素系界面活性剤の存在下、逆相懸濁重合法で、重合して得られるもの、吸水性ポリマー粒子と、1種以上の官能基を有するシリコーン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤を、水存在下、加熱して得られるもの、又は親水性ビニルモノマー及び架橋剤を、水溶性重合開始剤及び分散剤の存在下、逆相懸濁重合させ、重合中又は重合後に、疎水性ビニルモノマー及び油溶性重合開始剤を添加し、重合して得られるものが好ましく挙げられる。

〔制汗成分〕

制汗成分としては、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物又はそれらの混合物が好ましく挙げられる。例えばそれらの硫酸塩、臭化物、塩化物、クロル水酸化物、乳酸塩等であり、具体的には、アラントインクロルヒドロキシアルミニウム、塩化アルミニウム、クロルヒドロキシアルミニウム、アラントインジヒドロキシアルミニウム、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、水酸化アルミニウム等のアルミニウム塩；アルミニウムジルコニウムテトラクロロヒドロキシグリシン、アルミニウムジルコニウムペンタクロロヒドレート等のアルミニウムジルコニウム複合体；酸化亜鉛、p-フェノールスルホン酸亜鉛等の亜鉛塩等が好ましく挙げられる。これらの中でも、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物が好ましく、アルミニウム塩、アルミニウムジルコニウム複合体が更に好ましく、アルミニウムジルコニウム複合体が特に好ましい。

〔シリコーン〕

本発明の化粧料組成物は、塗布時の滑らかさと剃毛時の潤滑性を向上させるために、更にシリコーンを含有することが好ましい。かかるシリコーンの粘度（25℃）は、高粘度になるにつれ、それを多量に用いた結果として、感触的に油っぽさが生じるので、使用感上、好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下、特に好ましくは $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下、最も好ましくは $2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下である。下限は $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 以上が好ましい。

シリコーンの具体例としては、低重合度のジメチルポリシロキサン等の鎖状のシリコーン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等の環状シリコーンが挙げられ、必要に応じてこれらの1種以上を適宜

選択して用いることができる。

[疎水性粒子]

本発明の化粧料組成物は、疎水性粒子を含有することで、剃毛時の潤滑性を向上させ、肌のさらさらなドライ感触が一層良好となり、好ましい。

好ましい疎水性粒子としては、例えば片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物を分散剤として、溶媒中でビニルモノマーの分散重合を行うことにより得られるポリマー微粒子、シリコーン樹脂（KMP-590（信越化学（株）製）、トスパール145、トスパール2000B（以上、ジーイー東芝シリコーン（株）製）、トレフィル（東レ（株）製）等）等のシリコーン系樹脂；フッ素系樹脂；ナイロン樹脂（SP-500（東レ（株）製）等）、ポリスチレン系樹脂（ファインパール（住友化学工業（株）製）、テクポリマーSB（積水化成品工業（株）製）、ファインパウダーSGP（綜研化学（株）製）等）、ポリエチレン樹脂（フロービーズ（住友精化（株）製）等）、ポリメタクリル酸メチル系樹脂（マツモトマイクロスフェアM（松本油脂製薬（株）製）、テクポリマーMB（積水化成品工業（株）製）、ファインパウダーMP（綜研化学（株）製）等）、ジビニルベンゼン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、フェノール系樹脂等の有機粉体をシリコーン処理（例えば、メチルヒドロジェンポリシロキサンやジメチルポリシロキサンでの処理）、フッ素処理、金属石鹸処理、脂肪酸処理等、好ましくはシリコーン処理、フッ素処理の疎水化処理を行ったもの；タルク、セリサイト、マイカ、カオリン、ベンガラ、クレー、ペントナイト、無水ケイ酸、雲母、合成シリカビーズ等の無機粉体を、シリコーン処理（例えば、メチルヒドロジェンポリシロキサンやジメチル

ポリシロキサンでの処理)、フッ素処理、金属石鹼処理、脂肪酸処理、好ましくはシリコーン処理、フッ素処理等の疎水化処理を行ったもの等が挙げられる。

疎水性粒子の形状は球状、柱状、板状、針状等いずれでもよいが、球状であるのが、すべり易さの点で好ましい。疎水性粒子の真球度は特に制限されないが、真球度が増すにつれて動摩擦係数が下がり肌の滑り感が高まるので、なるべく真球に近い疎水性粒子を用いるのが好ましい。また、疎水性粒子の平均粒径は0.5～50 μm 、特に0.5～50 μm が好ましい。

[化粧料組成物]

本発明の化粧料組成物は、乳化化粧料、油性化粧料、スプレー化粧料、スティック状化粧料、パウダー状化粧料、ロールオン型化粧料等のいずれでもよいが、制汗剤用であることが好ましい。

本発明の化粧料組成物は、吸水性ポリマー粒子、好ましくは表面疎水化吸水性ポリマー粒子を含有する。組成物中の吸水性ポリマー粒子の含有量（水膨潤していない状態での含有量）は、0.1～90質量%が好ましく、0.5～50質量%が更に好ましく、1～20質量%が特に好ましく、2～10質量%が最も好ましい。この範囲内では、吸汗後のべとつきを抑えることができるため好ましい。さらに、吸水性ポリマー粒子として表面疎水化吸水性ポリマー粒子を用いることにより、吸汗後も粒子のサラサラ感を維持し、滑らかに剃毛ができるためより好ましい。

本発明の化粧料組成物中、制汗成分の含有量は、0.1～90質量%が好ましく、1～70質量%が更に好ましく、5～50質量%が特に好ましく、10～30質量%が最も好ましい。この範囲内では、制汗効果が高く好ましい。

制汗成分 100 質量部に対して、吸水性ポリマー粒子は、3～95 質量部が好ましく、3～50 質量部が更に好ましい。この範囲内では、アルミニウム塩の析出等による剃毛時の潤滑性の低下を、吸水性ポリマー粒子を併用することで向上させることができ、更に発汗時に両成分を適性な pH 値に維持することが出来る。

本発明の化粧料組成物中、粘度（25℃）が $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下のシリコーンの含有量は、0.1～90 質量％が好ましく、0.5～50 質量％が更に好ましく、1～20 質量％が特に好ましく、2～10 質量％が最も好ましい。

本発明の化粧料組成物中、疎水性粒子の含有量は、0.5～30 質量％が好ましく、0.5～20 質量％が更に好ましく、0.5～10 質量％が特に好ましく、1～5 質量％が最も好ましい。

特に、表面が疎水化されていない通常の吸水性ポリマー粒子を用いる場合には、剃毛時の潤滑性を向上させるために、粘度（25℃）が $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下のシリコーン及び疎水性粒子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

本発明の化粧料組成物には、更に化粧料成分として一般に使用されているその他の成分を、本発明の効果を損なわない範囲で、上記化粧料の形態、種類等に応じて適宜配合することができる。

かかる化粧料成分としては、例えばマイカ、タルク、セリサイト、カオリン、ポリメチルシルセスキオキサン、硫酸バリウム等の体質顔料；酸化チタン、亜鉛華、酸化鉄等の無機顔料；固体状又は液状のパラフィン、固形パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリン、セレシン、オゾケライト、モンタンろう等の炭化水素類；オリーブ、地ろう、カルナウバろう、ラノリン、鯨ろう等の植

物性油脂、動物性油脂又はロウ；ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、イソプロピルミリスチン酸エステル、イソプロピルステアリン酸エステル、ブチルステアリン酸エステル等の脂肪酸又はそのエステル類；セチルアルコール、ステアリルアルコール、パルミチルアルコール、ヘキシルドデシルアルコール等の高級アルコール類；カチオン化セルロース、カルボキシベタイン型ポリマー、カチオン化シリコーン等の吸着又は増粘剤；グリコール、ソルビトール等の保湿作用を有する多価アルコール類；美白剤、鎮痛消炎剤、鎮痒剤、収斂剤、皮膚軟化剤、ホルモン剤等の薬効成分；水；界面活性剤；W/O又はO/W型乳化剤；ポリエーテル変性シリコーン、ポリエーテル・アルキル変性シリコーン、グリセリルエーテル変性シリコーン等のシリコーン油用の乳化剤；メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、トラガント、寒天、ゼラチン等の増粘剤；エタノール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール等の低級アルコール；その他、乳化安定剤、キレート剤、紫外線防御剤、pH調整剤、防腐剤、色素類、香料等が挙げられる。

本発明の化粧料は、それぞれ常法に従って製造される。

本発明の化粧料組成物は、制汗効果が高く、更に滑らかに剃毛を行うことができる。特に、表面疎水化吸水性ポリマー粒子を用いることで、吸汗後もさらさら感が高い。

実施例

以下の例における「％」は、特に断らない限り、「質量％」を示す。

合成例 1

メタクリル酸（三菱レイヨン（株）製）300 gとイオン交換水135 gを3 Lのビーカーに取り、冷却しつつ攪拌下、30％の苛性ソーダ水溶液348 gを滴下して75％の中和を行った後、過硫酸カリウム1.2 g（0.4％対メタクリル酸）を24.3 gのイオン交換水に溶解した溶液と架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名、デナコールEX810、長瀬化成（株）製）15.0 g（5.0％対メタクリル酸）を加え、均一に溶解した。得られた溶液を3 Lのビーカー中、シクロヘキサン1500 mlにアミノ変性シリコーンA（ジーイー東芝シリコーン製XF42-703、粘度（25℃）： $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 、アミン当量：1500 g/mol）15 gを溶解して得られた溶液に添加し、ホモミキサーを用い、回転数10000 r/minで5分間強攪拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に還流冷却器を付した、5 Lのステンレス製反応釜にシクロヘキサン900 mlを入れ350 r/minで攪拌し、予め系内を75℃に加熱し、窒素置換した溶液の中に、上記のメタクリル酸部分中和油中水型分散滴を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を1.5時間で滴下した後、還流温度で更に4時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340 mlの脱水を行い、冷却後、ろ過により、ポリマー粒子を分離した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって376 gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は2.2 μm であり、吸水量は15 g/gであった。

合成例 2

ジメチルアミノエチルメタクリレート of ジエチル硫酸中和物水溶液180 g

(有効分 90%)、N, N-ジメチルアクリルアミド 120 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート (商品名、NK-14G、新中村化学 (株) 製) 14 g、メタクリル酸 5 g、イオン交換水 415 g、過硫酸カリウム 1.2 g を 3 L のビーカーに取り、均一に溶解した。得られた溶液を 3 L のビーカー中、シクロヘキサン 1500 ml にアミノ変性シリコーン A (ジーイー東芝シリコーン製 XF42-703、粘度 (25℃) : $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 、アミン当量 : 1500 g/mol) 15 g を溶解して得られた溶液に添加し、ホモミキサーを用い、回転数 10000 r/min で 5 分間強撹拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次にこの油中水型分散滴を、還流冷却器を付した、5 L のステンレス製反応釜に入れ 350 r/min で撹拌し、窒素置換した後、系内を 75℃ に昇温し 4 時間重合を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し 340 ml の脱水を行い、冷却後、ろ過により、ポリマー粒子を分離した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって 280 g の微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は 2.5 μm であり、吸水量は 18 g/g であった。

合成例 3

N, N-ジメチルアクリルアミド 300 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート (商品名、NK-14G、新中村化学 (株) 製) 4.5 g、メタクリル酸 5 g、イオン交換水 400 g、過硫酸カリウム 1.2 g を 3 L のビーカーに取り、均一に溶解した。得られた溶液を 3 L のビーカー中、シクロヘキサン 1500 ml にアミノ変性シリコーン A (ジーイー東芝シリコーン製 XF42-703、粘度 (25℃) : $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 、アミン当量 : 1500 g/mol) 15 g を溶解して得られた溶液に添加し、ホモミキサーを用い、回転数 10000 r/min

minで5分間強撹拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次にこの油中水型分散滴を、還流冷却器を付した、5 Lのステンレス製反応釜に入れ350 r/minで撹拌し、窒素置換した後、系内を75℃に昇温し4時間重合を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340 mlの脱水を行い、冷却後、ろ過により、ポリマー粒子を分離した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって290 gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は2.3 μ mであり、吸水量は18 g/gであった。

合成例 4

メタクリル酸（三菱レイヨン(株)製）300 gとイオン交換水135 gを3 Lのビーカーに取り、冷却しつつ撹拌下、30%の苛性ソーダ水溶液348 gを滴下して75%の中和を行った後、過硫酸カリウム1.2 g（0.4%対メタクリル酸）を24.3 gのイオン交換水に溶解した溶液と架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名、デナコールEX810、長瀬化成(株)製）15.0 g（5.0%対メタクリル酸）を加え、均一に溶解した。得られた溶液を3 Lのビーカー中、シクロヘキサン1500 mlに分散安定剤であるシュガーエステル（商品名、リョートーシュガーエステルS570とS770の等重量混合物、三菱食品(株)製）15 g（5.0%対メタクリル酸）を溶解して得られた溶液に添加し、ホモミキサーを用い、回転数10000 r/minで5分間強撹拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に還流冷却器を付した、5 Lのステンレス製反応釜にシクロヘキサン900 mlを入れ350 r/minで撹拌し、予め系内を75℃に加熱し、窒素置換した溶液の中に、上記のメタクリル酸部分中和油中水型分散滴を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を1.5時間で滴下した後、

還流温度で更に4時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340 mlの脱水を行い、更に1300 mlのシクロヘキサンを蒸発留去後、放冷し合成を完結した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって376 gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られた乾燥ポリマー微粒子の平均粒径は $2.2 \mu\text{m}$ であり、吸水量は 12 g/g であった。

実施例1～4及び比較例1

合成例1～4で得られた吸水性ポリマー粒子を用い、表1に示す全成分を加熱下において均一に混合し、次いでそれを容器に充填し、自然冷却することにより、スティック状制汗剤を得た。得られた制汗剤について、下記方法で制汗性能、剃毛時の潤滑性及び応力を評価した。結果を合わせて表1に示す。

<制汗性能の評価法>

試験品を片腋に0.3 g塗布し、その3時間後に高温高湿室($40^\circ\text{C}/80\% \text{RH}$)に5分間入室し、退出直後の腋の濡れ具合を被験者本人が、発汗時の制汗性能として官能評価した。引き続き、高温高湿室を退出して $25^\circ\text{C}/60\% \text{RH}$ の条件にて3時間後の腋の濡れ具合を平常時の制汗性能として被験者本人が官能評価した。制汗性能の官能評価基準は、下記項目の5段階判定で行った。

1：明らかに濡れている

2：濡れている

3：やや濡れている

4：乾いている

5：明らかに乾いている。

<剃毛時の潤滑性の評価法>

上記の制汗性能の評価終了より5時間後、浴室にて石鹼で泡立てた泡を腋に塗布し、市販のカミソリで腋を剃毛し、その際の滑り具合を被験者本人が、下記項目の5段階判定で官能評価した。

- 1：非常に滑りが悪い
- 2：滑りが悪い
- 3：やや滑りが悪い
- 4：滑りがよい
- 5：非常に滑りが良い。

＜剃毛時の応力測定＞

試験品を片側の前腕部に0.3g塗布し、米国製の石鹼（ユニリーバ（株）製、DAVE）で泡立てた泡を前腕部に塗布し、応力計（日本計測システム（株）製、ハンディーフォースゲージ）を取り付けた市販のカミソリで腋を剃毛し、その際の最大応力（N）を計測した。3人の被験者が各々6回測定し、その平均値を剃毛時の応力（N）とした。

表 1

| | | 実 施 例 | | | | 比較例 |
|------------------------|--|-------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 |
| 制 汗 剤 (%) | 合成例1の吸水性ポリマー粒子 | 8.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | 合成例2の吸水性ポリマー粒子 | 0.0 | 8.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | 合成例3の吸水性ポリマー粒子 | 0.0 | 0.0 | 8.0 | 0.0 | 0.0 |
| | 合成例4の吸水性ポリマー粒子 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 8.0 | 0.0 |
| | Aluminum Zirconium tetrachlorohydrex gly *1 | 22.4 | 22.4 | 22.4 | 22.4 | 22.4 |
| | シクロメチコーン, D5 *2 | 43.2 | 43.2 | 39.2 | 39.2 | 43.2 |
| | タルク | 0.0 | 0.0 | 4.0 | 4.0 | 8.0 |
| | PPG-14ブチルエーテル *3 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 |
| | C ₁₂₋₁₅ アルキルベンゾエート | 3.7 | 3.7 | 3.7 | 3.7 | 3.7 |
| | ステアリルアルコール | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | アラキシルアルコール | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 |
| | 硬化ヒマシ油 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 評 価 結 果 | 制汗性能(平常時) | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 |
| | 制汗性能(発汗時) | 5 | 4 | 5 | 4 | 3 |
| | 剃毛時の応力(N) | 0.50 | 0.42 | 0.48 | 0.62 | 0.81 |
| | 剃毛時の潤滑性 | 5 | 5 | 5 | 4 | 2 |

注)

*1 : Reheis社製、Reach AZP-908SUF

*2 : デカメチルシクロシロキサン、SH-245、東レダウコーニングシリコーン社製

*3 : Ucon (R) Fluid AP Amerchol Corporation社製。

以下処方例を示す。

処方例 1 : パウダー状制汗剤

<組成>

| | |
|----------------------------|-------|
| a) アルミニウムジルコニウムペンタクロロヒドレート | 15.0% |
| b) トリクロサン | 0.01 |
| c) 合成例 1 の吸水性ポリマー粒子 | 5.0 |
| d) タルク | 残量 |
| e) 香料 | 適量。 |

処方例 2 : エアゾール状制汗剤

<組成>

| | |
|----------------------------|------|
| a) アルミニウムジルコニウムペンタクロロヒドレート | 8.0% |
| b) 合成例 1 の吸水性ポリマー粒子 | 2.0 |
| c) アクリルポリマー粒子* | 1.0 |
| d) タルク | 0.5 |
| e) パルミチン酸イソプロピル | 1.5 |
| f) 香料 | 0.2 |

g) イソペンタン 10.0

h) 液化石油ガス 残量

* : マイクロスフェア-M305 (粒径 $7\mu\text{m}$) 松本油脂 (株) 製。

処方例 3 : 非水系ロールオンタイプの制汗剤

<組成>

| | |
|----------------------------|-------|
| a) オクタメチルシクロテトラシロキサン | 67.0% |
| b) ジメチコーン6cs ⁺ | 5.0 |
| c) エタノール | 5.0 |
| d) 合成例1の吸水性ポリマー粒子 | 3.0 |
| e) アルミニウムジルコニウムペンタクロロヒドレート | 20.0 |

* : 信越化学工業 (株) 製 KF96-6cs。

処方例 4 : ソフトソリッド状制汗剤

<組成>

| | |
|--|-------|
| a) オクタメチルシクロテトラシロキサン | 54.0% |
| b) ベヘニルアルコール | 6.0 |
| c) ミネラルオイル ⁺ | 7.0 |
| d) 合成例1の吸水性ポリマー粒子 | 3.0 |
| e) アルミニウムジルコニウムペンタクロロヒドレート | 20.0 |
| f) アルキル変性シリコーン ⁺ | 2.0 |
| g) シクロメチコーン/ジメチコーンクロスポリマー ⁺ | 1.5 |
| h) コロイダルシリカ | 2.5 |
| i) タルク | 4.0 |

*1 : DRAKEOL (R) LT MINERAL OIL N. F. Penreco製

*2 : TSF4421 ジーイー東芝シリコーン (株) 製

*3 : KSG16 信越化学工業 (株) 製

請求の範囲

1. 表面疎水化吸水性ポリマー粒子及び制汗成分を含有する化粧料組成物。
2. 表面疎水化吸水性ポリマー粒子が、吸水性ポリマー粒子の表面が1種以上の官能基を有するシリコン化合物により被覆されてなるものである請求項1記載の化粧料組成物。
3. 吸水性ポリマー粒子と、粘度(25℃)が $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下のシリコン及び疎水性粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種と、並びに制汗成分とを含有する化粧料組成物であって、吸水性ポリマー粒子の含有量が、制汗成分100質量部に対して3～95質量部である化粧料組成物。
4. 吸水性ポリマー粒子又は表面疎水化吸水性ポリマー粒子から選ばれるポリマー粒子の平均粒径が、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項1～3いずれかの項記載の化粧料組成物。
5. 吸水性ポリマー粒子又は表面疎水化吸水性ポリマー粒子から選ばれるポリマー粒子の吸水量が、 $5 \sim 100 \text{ g/g}$ である請求項1～4いずれかの項記載の化粧料組成物。
6. 制汗成分が、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物及び亜鉛化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1～5いずれかの項記載の化粧料組成物。
7. 表面疎水化吸水性ポリマー粒子及び制汗成分を含有する組成物の化粧料としての用途。
8. 表面疎水化吸水性ポリマー粒子及び制汗成分を含有する組成物を皮膚に適用

することを含む制汗方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ A61K7/32, 7/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ A61K7/00-7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X Y | EP 676192 A2 (HELENE CURTIS Inc.), 11 October, 1995 (11.10.95), Example 1 & US 5635166 A & US 5534245 A & AU 9513407 A & NO 9500651 A & FI 9500797 A & CA 2142576 A & JP 8-34718 A & ZA 9501346 A & NZ 270526 A & CN 1111982 A & IL 112647 A | 1, 3-8 2 |
| X Y | WO 00/35412 A1 (HERCULES Inc.), 22 June, 2000 (22.06.00), Claims 1, 13 & US 6083492 A & CA 2320890 A & BR 9909215 A & EP 1054659 A1 & JP 2002-532401 A & BG 104760 A | 1, 4-8 2 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
12 February, 2004 (12.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14449

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 6-107520 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 April, 1994 (19.04.94), Full text (Family: none) | 1-8 |
| X Y | JP 4-356415 A (Kao Corp.), 10 December, 1992 (10.12.92), Full text (Family: none) | 3-5 1-2, 6-8 |
| P, X | EP 1258290 A2 (Kao Corp.), 20 November, 2002 (20.11.02), Full text & US 2003/65087 A & JP 2003-34725 A | 1-8 |
| P, X | JP 2003-301019 A (Kao Corp.), 21 October, 2003 (21.10.03), Full text (Family: none) | 1-8 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/32, 7/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/00-7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | EP 676192 A2 (HELENE CURTIS Inc.) | 1, 3-8 |
| Y | 1995. 10. 11 実施例 1 参照 | 2 |
| | &US 5635166 A &US 5534245 A &AU 9513407 A | |
| | &NO 9500651 A &FI 9500797 A &CA 2142576 A | |
| | &JP 8-34718 A &ZA 9501346 A &NZ 270526 A | |
| | &CN 1111982 A &IL 112647 A | |
| X | WO 00/35412 A1 (HERCULES Inc.) | 1, 4-8 |
| Y | 2000. 06. 22 特許請求の範囲第 1 項及び第 1 3 項参照 | 2 |
| | &US 6083492 A &CA 2320890 A &BR 9909215 A | |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森井 裕美



4C

9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| | &EP 1054659 A1 &JP 2002-532401 A &BG 104760 A | |
| X | JP 6-107520 A (出光石油化学株式会社) 1994. 04. 19 文献全体 ファミリーなし | 1-8 |
| X Y | JP 4-356415 A (花王株式会社) 1992. 12. 10 文献全体 ファミリーなし | 3-5 1-2, 6-8 |
| PX | EP 1258290 A2 (花王株式会社) 2002. 11. 20 文献全体 &US 2003/65087 A &JP 2003-34725 A | 1-8 |
| PX | JP 2003-301019 A (花王株式会社) 2003. 10. 21 文献全体 ファミリーなし | 1-8 |